

# SÍNTESIS POR PLASMA ATMOSFÉRICO DE PELÍCULAS DELGADAS DE POLIPIRROL

M. Vasquez<sup>1\*</sup>, M. Ortega<sup>1</sup>, J. Morales<sup>2</sup>, M.G. Olayo<sup>3</sup>, G. J. Cruz<sup>3</sup>, R. Olayo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Eléctrica, CINVESTAV-IPN, Apdo. Postal 14-740, Gustavo A. Madero, México, D.F.  
[miguelinayo@hotmail.com](mailto:miguelinayo@hotmail.com)

<sup>2</sup>Departamento de Física, UAM-I, Av. Apdo. Postal 55-534, Iztapalapa, México, D.F.

<sup>3</sup>Departamento de Síntesis y Caracterización, ININ, Apdo. Postal 18-1027, CP 11801, México, D.F.

## Resumen

Este trabajo presenta un estudio sobre la síntesis de polipirrol por plasmas a presión atmosférica. Se estudia la influencia de la presión sobre la estructura de los polímeros finales. La síntesis se realizó en un reactor tubular de vidrio con tapas de acero inoxidable. Para realizar la descarga a presión atmosférica, se ajustó la distancia entre los electrodos a 2 mm, con oscilación del campo eléctrico de 13.5 MHz y potencia de 20 W. El polímero se sintetizó en forma de película delgada sobre los electrodos. El material se caracterizó por medio de FT-IR, muestreando directamente sobre la película. Se hicieron análisis termogravimétricos (TGA) de las películas, desde temperatura ambiente hasta 750°C, para estudiar su degradación térmica. También se realizaron análisis sobre la morfología superficial de los polímeros por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados indican que la película polimérica es insoluble en algunos solventes, como acetona. Su estructura sugiere la fragmentación parcial del monómero, debido a la intensidad del campo eléctrico en las cercanías de los electrodos. Tiene como característica una gran área superficial con resistencia eléctrica de 7 MΩ.

## INTRODUCCION

En la tecnología del procesamiento por plasma, existen dos tendencias para la síntesis de películas delgadas: a baja presión (menor de 100 Torr) y a presión atmosférica. En el primer caso, un plasma a vacío, la temperatura de las moléculas y los electrones son diferentes. Los electrones tienen una alta energía cinética y por lo tanto una temperatura elevada, mientras que las demás moléculas por su gran masa tienen menor energía cinética y una temperatura relativamente baja. En un plasma atmosférico la temperatura de todos los componentes tiende a ser aproximadamente la misma. Ejemplos típicos de estos plasmas son: descarga corona, descarga de barrera dieléctrica, etc [3,4].

Una manera de obtener polímeros en forma de película delgada es por medio de síntesis por plasma a bajas presiones, del orden de  $10^{-3}$  a  $10^{-1}$  Torr. Las condiciones usadas en estos procesos, además de ser costosas por el uso de sistemas de vacío para gases altamente reactivos, producen estructuras poliméricas a partir de la fragmentación de algunos monómeros y entrecruzamiento de las cadenas finales.

Actualmente el uso de plasmas que trabajen a presión atmosférica se estudia con gran interés debido a que proporciona una alternativa más fácilmente manejable comparada con la tecnología de los plasmas a bajas presiones. En este trabajo se presenta la síntesis por plasma atmosférico de películas delgadas de polipirrol.

## EXPERIMENTAL

Un plasma que trabaje a presión atmosférica se puede hacer reduciendo la separación entre los electrodos de la descarga principal, a costa de aumentar la diferencia de potencial entre ellos. En estas condiciones se reduce el volumen de las descargas de resplandor con el consecuente aumento en la temperatura de los electrodos. Para controlar estas variables se pueden utilizar una o más barreras dieléctricas y también gases portadores inertes, con lo que se reduciría la concentración de las fracciones reactivas. [1-2]

Un esquema del reactor de plasma atmosférico usado en el desarrollo del trabajo se muestra en la Figura 1. El reactor consiste básicamente de dos electrodos de acero inoxidable separados una distancia de 2 mm. Los electrodos están conectados a un amplificador de voltaje, que a su vez está conectado a un generador de radio frecuencia (rf = 13.5 MHz). El reactor se metió dentro de un contenedor de vidrio para evitar descargas e interacciones con los alrededores. El pirrol (Aldrich) se introdujo por uno de los accesos del contenedor. Para iniciar la descarga de plasma se hizo un vacío de 10 Torr y después se llevó a presión atmosférica y así permitir el flujo de monómero. La potencia de trabajo fue de 20 W y el tiempo de reacción de 15 min. El polímero se sintetizó en forma de película delgada sobre los electrodos y la pared del contenedor cercana a los electrodos. La película de polipirrol (PPy) es insoluble en acetona, muestra una resistencia superficial de 7 MΩ y se caracterizó por FT-IR, SEM y TGA.

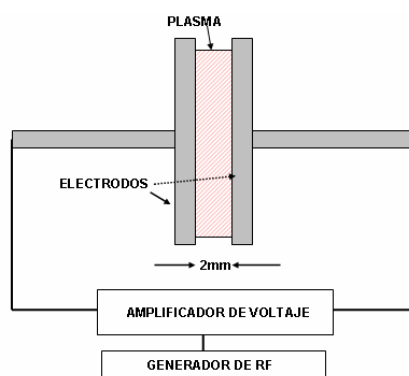


Figura 1. Reactor de plasma atmosférico.

## CARACTERIZACION

Los espectros IR se tomaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer FT-IR 2000 muestreando directamente sobre las películas de PPy, se realizaron 64 barridos a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros TGA se tomaron en un analizador termogravimétrico Perkin-Elmer Pyris 1. La muestra de PPy se molió y se depositó directamente en la microbalanza con un flujo de nitrógeno de 20 ml/min para mantener una atmósfera inerte en la zona de calentamiento. La rampa de calentamiento fue de  $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ . Las micrografías para el análisis morfológico se tomaron con un microscopio Philips XL-30.

## ESPECTROSCOPIA FT-IR

El espectro FT-IR del PPy sintetizado a presión atmosférica se muestra en la Figura 2(a). En la misma, Figura 2(b), se muestra el espectro FT-IR de una película de PPy sintetizado por plasma a  $10^{-2}$  Torr. Los dos espectros muestran bandas anchas y complejas, características de los materiales sintetizados por plasma. Los dos espectros son muy similares a excepción de la zona de 400 a  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

En  $3380\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una fuerte absorción del enlace N-H relacionada a las aminas aromáticas del pirrol. En  $2940\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la vibración de los (C-H) metilenos del pirrol. Con una fuerte absorción, se encuentra en la posición  $2191\text{ cm}^{-1}$  el enlace  $\text{C}\equiv\text{N}$  correspondiente a los nitrilos. Es posible que este grupo se forme como consecuencia del rompimiento de algunos anillos pirrólicos. En  $1626\text{ cm}^{-1}$  se encuentran los grupos  $\text{C}=\text{C}$  y desplazados hacia  $1600\text{ cm}^{-1}$ , las aminas del monómero. En  $1440\text{ cm}^{-1}$  se encuentran los grupos C-C.

Las siguientes absorciones sólo se encuentran en el PPy atmosférico. En  $1303\text{ cm}^{-1}$ ,  $785\text{ cm}^{-1}$ ,  $722\text{ cm}^{-1}$ , y  $555\text{ cm}^{-1}$  se encuentran diversas sustituciones en los C-H de los pirroles. Como se puede observar en  $2191\text{ cm}^{-1}$ , el pico es más intenso en PPy atmosférico indicando que la energía de la descarga rompe más anillos aromáticos a presiones más altas.

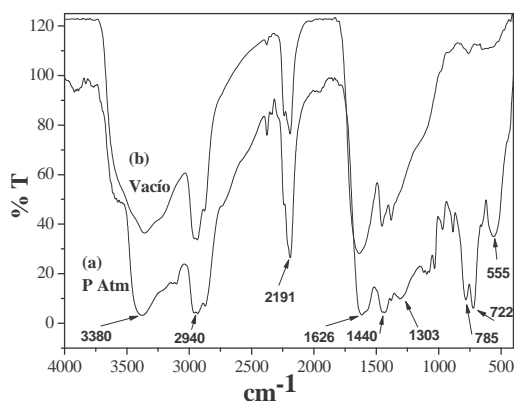


Fig. 2. Espectros FT-IR de PPy sintetizado a presión atmosférica y a vacío.

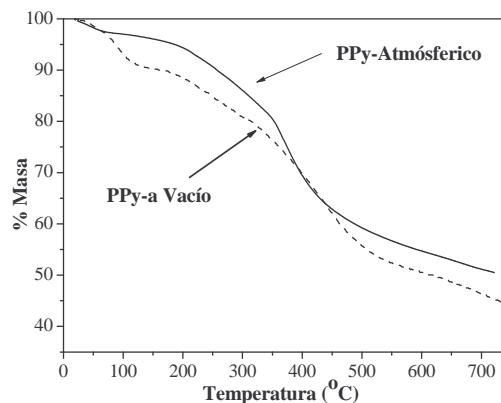


Fig. 3. Descomposición térmica de PPy sintetizado a presión atmosférica y a vacío.

### ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)

La descomposición térmica de PPy, ver Fig. 3, muestra que el polímero sintetizado a presión atmosférica es más estable que el sintetizado a vacío y absorbe una pequeña cantidad de agua, aproximadamente el 3% en masa. La primera degradación térmica inicia a los  $170^{\circ}\text{C}$ , con las cadenas más cortas del polímero. Esta descomposición finaliza en  $400^{\circ}\text{C}$ , quedando alrededor de 65% de masa. A partir de esta temperatura se empiezan a descomponer las cadenas más grandes de PPy. El PPy sintetizado a vacío absorbe mas agua, ya que pierde hasta 8% de masa a  $120^{\circ}\text{C}$  y a partir de  $200^{\circ}\text{C}$ , la pérdida de masa es más significativa. Después de  $550^{\circ}\text{C}$  la perdida de masa es lineal hasta los  $700^{\circ}\text{C}$ .

### MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

En la Figura 4 se muestra una secuencia de fotografías de PPy atmosférico a diferentes ampliaciones. En 4(a), tomada a 500x, se puede apreciar que el material tiene una textura rugosa y hay fragmentos de material disperso por toda la zona. Se aprecia que hay zonas donde el material parece haber sido estirado. La Figura 4 (b) tomada a 1250x, muestra que las rugosidades están formadas por material que creció formando burbujas que se van uniendo unas con otras. Sobre esta base se aprecia la formación de una material de tipo esponjoso y hueco, como del tipo de piedra pómez. Parecería que cuando el material se formó quedaron atrapadas burbujas de aire. Hay diferentes concentraciones de este material y tiene una apariencia de fragilidad. La Figura 4 (c) se tomó a una ampliación de 2000x, se observa el fondo compuesto de pequeñas burbujas que crecieron hasta unirse unas con otras. Sobre este fondo se aprecia una malla tridimensional de pequeñas esferas, se aprecia que la formación de esferas surge del fondo lo que podría indicar que la energía de la descarga atmosférica es tan intensa que el depósito empieza a solidificarse antes de llegar al fondo y de esa forma se van apilando sin orden, pero formando una estructura tridimensional. En la Figura 4 (d) se puede apreciar la formación de las estructuras tridimensionales. La formación de este tipo de morfología puede tener aplicaciones muy importantes en biomateriales.

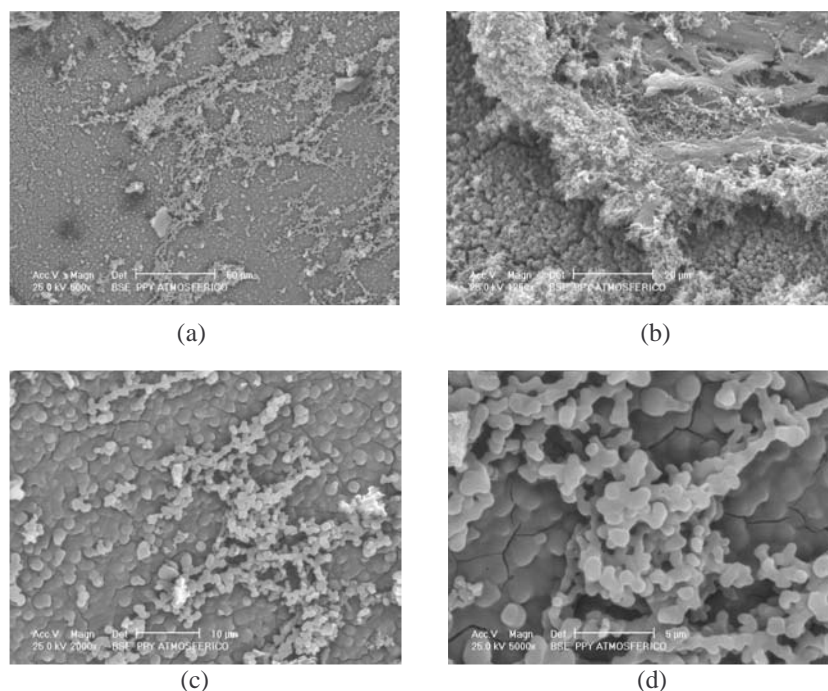


Figura. 4 (a, b, c y d) Microfotografías de PPy atmosférico a diferentes ampliaciones.

## CONCLUSIONES

Se sintetizó PPy en forma de películas semiconductoras delgadas por medio de descargas de resplandor a presión atmosférica. El material resultante es quebradizo y frágil, con estructura similar al PPy sintetizado a vacío. La principal característica es que tiene una mayor fragmentación, debido fundamentalmente a la mayor energía de la descarga. Por esta técnica se pueden formar materiales poliméricos semiconductores con una gran área superficial para promover el crecimiento de células.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al programa de mejoramiento del profesorado, PROMEP, por el financiamiento parcial al desarrollo del presente trabajo bajo el Programa de Apoyo a la Incorporación de Nuevos Profesores de Tiempo Completo, Convenio PROMEP-UAM Núm. 33805.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] F. S. Denes, S. Manolache, Progress in Polymer Science, 2004, 29, 815-885.
- [2] E. Stoffels, A. J. Flikweert, W. W. Stoffels, G. M. W. Kroesen, Plasma Sources Science and Technology, 2002, 11, 383-388.
- [3] Z. Hubička, M. Čada, M. Šícha, Plasma Sources Sci. Technol., 2002, 11, 195-202.
- [4] H. Baránková, L. Bárdoš., Surface and Coatings Technology, 2003, 163-164, 649-653.